

# CH<sub>4</sub> と PH<sub>3</sub> のサブドップラー分解能高感度高精度分光

2018 年度

奥 田 祥 子

報告番号	㊦ 乙 第	号	氏 名	奥田 祥子
主 論 文 題 名 : CH <sub>4</sub> と PH <sub>3</sub> のサブドップラー分解能高感度高精度分光				
<p>(内容の要旨)</p> <p>分子分光学は、物理学、化学、天文学などの基礎科学から、物質解析、リモートセンシング、医療診断といった幅広い応用までの様々な分野に貢献してきた。近年、差周波発生法による 3 μm 帯のコヒーレント光源、光共振器吸収セル、光周波数コムを組み合わせ、6.3 THz の同調帯域、9 桁の相対分解能、11 桁の相対精度で周波数の絶対測定が可能な高感度サブドップラー分解能分光計が実現された。</p> <p>本論文では、上述の分光計の光源出力を 50 倍に高め、検出感度を向上した。これを用いて、分子分光の分野で重要な 2 つの研究課題に取り組んだ。まず、無極性分子の CH<sub>4</sub> 分子のシュタルク効果をはじめて系統的に測定し、振動運動と回転運動で誘起される 4 つの永久双極子モーメントを精密に決定した。またスペクトル強度の解析も行った。次に、PH<sub>3</sub> 分子のサブドップラー分解能分光を行い、反転分裂の観測を目指した。しかし、反転分裂は観測されず、理論的予想が大きすぎることを明らかにした。</p> <p>第 1 章では、分子のエネルギーの階層構造、中赤外領域の分子分光、本研究で使用した分光計、及び、本論文の位置付けを述べた。</p> <p>第 2 章では、飽和吸収分光法、対称コマ分子と球コマ分子のエネルギー準位構造、光共振器、光周波数コムの基本的な理論を述べた。</p> <p>第 3 章では、分光計の構成と、光周波数コムを用いた周波数の制御について述べた。</p> <p>第 4 章では、CH<sub>4</sub> 分子の ν<sub>3</sub> バンドのシュタルク効果の測定とその解析について述べた。振動バンド全体にわたる 20 本の遷移でサブドップラー分解能分光を行い、4 つの永久双極子モーメントを決定した。</p> <p>第 5 章では、CH<sub>4</sub> 分子のシュタルク変調分光で得られたラムディップとクロスオーバー共鳴の強度の解析を行った。</p> <p>第 6 章では、PH<sub>3</sub> 分子の 3ν<sub>2</sub> バンドのサブドップラー分解能分光について述べた。スペクトル線幅を 160 kHz まで狭窄化したが、反転分裂は検出されなかった。第一原理計算では反転分裂は約 300 kHz と予測されていたがこれを否定した。</p> <p>第 7 章では、本論文の結論と今後の展望を述べた。</p>				

## Thesis Abstract

No. \_\_\_\_\_

Registration Number	<input checked="" type="checkbox"/> "KOU" <input type="checkbox"/> "OTSU" No. _____ <small>*Office use only</small>	Name	Shoko Okuda
Thesis Title  Sub-Doppler resolution spectroscopy of CH <sub>4</sub> and PH <sub>3</sub> with high sensitivity and accuracy			
Thesis Summary <p>Molecular spectroscopy has contributed to various fields from fundamental science, such as physics, chemistry, and astronomy, to broad applications including material analysis, remote sensing, and medical diagnostics. Recently, a highly sensitive sub-Doppler resolution spectrometer with a tunable range of 6.3 THz, a relative resolution of 10<sup>9</sup>, and a relative frequency uncertainty of 10<sup>-11</sup> level was developed using a coherent 3-μm difference-frequency-generation (DFG) source, a cavity-enhanced absorption cell, and an optical frequency comb (OFC).</p> <p>In this thesis, I have increased output power level of the DFG source by 50 times in order to enhance the sensitivity, and applied the spectrometer to two important subjects in molecular spectroscopy. First, I have precisely measured Stark shifts across the entire ν<sub>3</sub> band of CH<sub>4</sub> for the first time even though methane is a nonpolar molecule. To analyze the precise data, I have taken the high-order vibration-rotation interactions into consideration, and determined four accurate molecular constants associated with the vibration- and rotation-induced permanent dipole moments. We have also analyzed the spectral intensity of Lamb dips and crossover resonances. Second, I have carried out sub-Doppler resolution spectroscopy of PH<sub>3</sub> for search of inversion splitting. The negative result has revealed that the theoretical prediction of the inversion splitting was overestimated.</p> <p>Chapter 1 is an introduction. A hierarchical structure of molecular internal energy, history of mid-infrared molecular spectroscopy, the spectrometer used in the thesis, and the significance of the thesis are described.</p> <p>In Chapter 2, theoretical backgrounds of saturated absorption spectroscopy, molecular energy levels of symmetric and spherical tops, optical cavities, and optical frequency combs are summarized.</p> <p>In Chapter 3, the spectrometer and the frequency control scheme are described.</p> <p>In Chapter 4, measurements and analysis of Stark shifts of CH<sub>4</sub> are presented. Twenty transitions across the ν<sub>3</sub> band are recorded in a sub-Doppler resolution, and four vibration- and rotation-induced permanent dipole moment constants are determined.</p> <p>In Chapter 5, the intensities of Lamb dips and crossover resonances in the Stark-modulation spectra are analyzed.</p> <p>In Chapter 6, sub-Doppler resolution spectroscopy of the 3ν<sub>2</sub> band of PH<sub>3</sub> is described. Although the observed spectral line width reduces to 160 kHz, no inversion splitting of a spectral line is observed. This result denies the recent <i>ab initio</i> theoretical prediction of inversion splitting of PH<sub>3</sub> to be 300 kHz.</p> <p>Chapter 7 is a conclusion. Summary of this thesis and future prospects are given.</p>			